

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) Veröffentlichungsnummer: **0 579 080 A2**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: **93110702.3**

(51) Int. Cl.⁵: **C08G 18/28, C08K 13/00,**
/(C08G18/28,101:00)

(22) Anmeldetag: **05.07.93**

(30) Priorität: **17.07.92 DE 4223597**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
19.01.94 Patentblatt 94/03

(84) Benannte Vertragsstaaten:
BE CH DE DK ES FR GB IT LI NL PT SE

(71) Anmelder: **BAYER AG**

D-51368 Leverkusen(DE)

(72) Erfinder: **Knipp, Ulrich, Dr.**
Haberlandstrasse 3
D-51467 Bergisch Gladbach(DE)
Erfinder: **von Bonin, Wulf, Dr.**
Droste-Hülshoff-Strasse 9
D-51519 Odenthal(DE)
Erfinder: **Neuhaus, Alfred**
Habichtgasse 2
D-51371 Leverkusen(DE)

(54) **Lagerstabile, Formtrennmittel enthaltende Polyolgemische.**

(57) Die Erfindung betrifft Polyolgemische, die innere Formtrennmittelgemische und gegebenenfalls weitere Hilfsmittel enthalten.

Die Herstellung von harten, halbharten und flexiblen Polyurethanwerkstoffen wird vielfach so vorgenommen, daß eine Polyolmischung mit Polyisocyanaten maschinell gemischt und in eine Form eingespritzt wird, in der dann die Aushärtung der abreagierenden Reaktionsmischung, gegebenenfalls unter Ausbildung von Schichten unterschiedlicher Dichte, erfolgt. Die Form kann aus verschiedensten Materialien (wie z.B. Stahl, Aluminium oder Epoxdharz) bestehen und beheizt oder unbeheizt sein.

EP 0 579 080 A2

Die Erfindung betrifft Polyolgemische, die innere Formtrennmittelgemische und gegebenenfalls weitere Hilfsmittel enthalten.

Die Herstellung von harten, halbharten und flexiblen Polyurethanwerkstoffen wird vielfach so vorgenommen, daß eine Polyolmischung mit Polyisocyanaten maschinell gemischt und in eine Form eingespritzt wird, in der dann die Aushärtung der abreagierenden Reaktionsmischung, gegebenenfalls unter Ausbildung von Schichten unterschiedlicher Dichte, erfolgt. Die Form kann aus verschiedensten Materialien (wie z.B. Stahl, Aluminium oder Epoxydharz) bestehen und beheizt oder unbeheizt sein.

Zur besseren Entformbarkeit des so aus der Reaktionsmischung gebildeten Werkstücks verwendet man sogenannte äußere Trennmittel oder Trennlacke, die in die Form eingespritzt werden, oder sogenannte innere Trennmittel, die der Reaktionsmischung einverleibt werden und unter Verzicht auf äußere Trennmittel zu einer guten Entformbarkeit des gebildeten Werkstücks (Formteils) führen. Solche inneren Trennmittel können der Isocyanatkomponente der Reaktionsmischung oder vorzugsweise der Polyolkomponente der Reaktionsmischung oder beiden Komponenten zugesetzt werden, bevor sie in der Mischvorrichtung vereinigt werden.

Innere Trennmittel sind vielfach Produkte, die aliphatische Paraffinketten enthalten, wobei diese zumeist mehr als 10 C-Atome enthalten sollen. Vorzugsweise verwendet man Reaktionsprodukte oder Abkömmlinge langkettiger Fettsäuren, insbesondere natürlicher Fettsäuren, wie etwa Ölsäure, Tallöl-Fettsäure, Stearinsäure, Palmkernfettsäuren, Tranfettsäuren, Rizinolsäuren, Linolsäuren, Erucasäuren bzw. deren Gemische.

Prinzipiell verwendbare Abkömmlinge bzw. Reaktionsprodukte solcher Fettsäuren sind deren Hydrierungs- oder Reduktionsprodukte, deren Veresterungs- oder Amidierungsprodukte, Salze, Urethane oder Ester solcher Veresterungs- bzw. Amidierungsprodukte, Aminsalze solcher Fettsäuren oder Anlageungsprodukte, z.B. an Carbodilimide oder im Rahmen von Passerini- oder Ugi- Vielzentrenreaktionen.

Unter den inneren Trennmitteln haben sich im Laufe der Zeit zwei Typen als besonders wirksam erwiesen, nämlich die Typen, die NH-Funktionen enthalten, sei es durch Amid- oder Urethanbindungen im Molekül oder solche Typen, die Aminsalfunktionen enthalten, wobei letztere gegebenenfalls selbst wiederum auch Amidfunktionen aufweisen können. Beide Grundtypen können weiterhin auch über Estergruppen verfügen.

Von den salzartigen Typen seien z.B. das Ölsäuresalz des Amids aus 1 Mol N-Dimethylpropylendiamin-1,3 und Ölsäure oder des Esters aus 1 Mol N-Dimethylethanolamin und Ölsäure genannt. Von den -NH-Funktionen aufweisenden, nicht salzartigen Typen innerer Trennmittel seien z.B. das Umsetzungsprodukt von Diisocyanatodiphenylmethan-Typen (d.h. Polyisocyanaten) mit dem Ester aus z.B. 1 Mol Pentaerythrit und 2 bis 3 Mol Ölsäure, oder auch das Ölsäureamid aus 1 Mol Ölsäure und dem Ölsäureester des Ethanolamins genannt.

Urethan- oder Estergruppen aufweisende, nicht salzartige Trennmittel sind, wie auch die Salzgruppen aufweisenden Trennmittel, besonders gut als innere Trennmittel verwendbar.

Die für die eingangs genannte Formteilherstellung aus Polyol- und Polyisocyanatgemischen verwendeten Polyolgemische enthalten vielfach kurzkettige Polyole, d.h. auf Basis von Polyalkoholen und/oder (Poly)-Aminen durch Alkoxylierung bis zu OH-Zahlen über 700 hergestellte Polyole, sowie mittellang-kettige Polyole, d.h. gleichermaßen, aber durch ausgiebigere Alkoxylierung bis zu OH-Zahlen zwischen ca. 100 und 700, umgesetzte Produkte, sowie auf prinzipiell gleicher Basis aber bis zu OH-Zahlen zwischen 8 und 100 umgesetzte Produkte (sogenannte langkettige Polyole).

Natürlich kommen auch durch die genannten OH-Zahl-Bereiche gekennzeichnete, kurz-, mittel- oder langkettige Polyole andersartiger Herstellungsweise in Betracht, seien es Polyester, Polyamide, Polyurethane, nicht weiter modifizierte, primär zugängliche Polyole, wie etwa Glycerin, Zuckerprodukte, Formosen u.a., oder auch sogenannte Polymerpolyole, Füllstoff-haltige Polyole, sogenannte PHD-Polyole oder sonstige Polyisocyanatumssetzungsprodukte in stabiler Dispersion enthaltende Polyole und Polyolgemische.

Außerdem enthalten solche Polyolgemische häufig noch weitere spezielle Porenstabilisatoren, gegebenenfalls Oxidations- oder Strahlungsstabilisatoren, Farbgeber, Duft- oder sonstige Wirkstoffe sowie geringe Anteile an Wasser und gegebenenfalls zusätzliche Treibmittel.

Aus der DE-OS 1 953 637 ist ein Verfahren zur Herstellung von Schaumstoffen durch Aufschäumung eines Reaktionsgemisches aus Polyisocyanaten, Verbindungen mit reaktionsfähigen Wasserstoffatomen, Wasser und/oder organischen Treibmitteln sowie Zusatzstoffen in geschlossenen Formen bekannt. Als Zusatzstoffe werden mindestens 25 aliphatische Kohlenstoffatome aufweisende Salze von aliphatischen Carbonsäuren und primären Aminen oder Amid- und/oder Estergruppen aufweisenden Aminen verwendet.

In der DE-OS 2 307 589 wird ein Verfahren zur Herstellung von Schaumstoffen auf Basis von Polyisocyanaten beschrieben, bei dem unter Mitverwendung von Umsetzungsprodukten aus Fettsäureestern und Polyisocyanaten und gegebenenfalls weiterer Trennmittel, wie Ölsäure- oder Tallölfettsäuresalze des amidgruppenhaltigen Amines, das durch Umsetzung von N-Dimethylaminopropylamin mit Ölsäure oder

Tallölfettsäure zugänglich ist, die Schaumstoffe in geschlossenen Formen hergestellt werden.

Im Verfahren gemäß DE-OS 2 121 670 werden die Schaumstofformteile unter Verwendung von Gemischen aus mindestens zwei der folgenden Komponenten hergestellt:

- a) Salzen von aliphatischen Carbonsäuren und gegebenenfalls Amid- und/oder Estergruppen aufweisenden Aminen,
- b) COOH- und/oder OH-Gruppen aufweisenden Estern von mono- und/oder polyfunktionellen Carbonsäuren,
- c) natürlichen und/oder synthetischen Ölen, Fetten oder Wachsen.

Es hat sich nun gezeigt, daß insbesondere die hochwirksamen inneren Trennmittel der vorbeschriebenen Art, z.B. die Urethan-NH-Gruppen enthaltenden Trennmittel dann, wenn man sie in den für eine gute Entformung notwendigen größeren Mengen den Polyolgemischen zusetzt, dazu neigen, instabile Mischungen zu ergeben und "auszuschwimmen".

Es ist auch bekannt, Gemische mehrerer Trennmittel als inneres Trennmittel bei der Formteilherstellung, gegebenenfalls sogar in Polyol- und Polyisocyanatphase verteilt, einzusetzen, wenn man besonders gute Trennwirkungen erzielen will.

Allen Systemen haftet jedoch der Nachteil an, daß man mit ihnen keine stabilen, d.h. über längere Zeiten, wie sie bei Transport und Lagerung von Polyurethan-Rohstoffen üblich sind, lagerfähigen Zubereitungen aus den bei der Formteilherstellung üblichen Polyolgemischen und den mit diesen Polyolgemischen vielfach weitgehend unverträglichen inneren Trennmitteln herstellen kann, insbesondere dann, wenn die Trennmittel in Mengen über 5 % zugesetzt werden.

Aufgabe war es daher, innere Trennmittel enthaltende Polyolgemische zur Verfügung zu stellen, die stabil, d.h. über längere Zeit lagerfähig, sind und eine gute Trennwirkung aufweisen.

Diese Aufgabe konnte mit den erfindungsgemäßen Abmischungen aus Polyolgemischen und Trennmittelgemischen gelöst werden.

Gegenstand der Erfindung sind innere Formtrennmittelgemische enthaltende Polyolgemische, die dadurch gekennzeichnet sind, daß sie im wesentlichen

55 bis 95 Gew.-% eines Polyolgemisches a) bestehend aus

a1) 30 bis 70 Gew.-% eines Polyols mit einer OH-Zahl > 700 und

a2) 70 bis 30 Gew.-% eines Polyols mit einer OH-Zahl ≤ 700

und 5 bis 45 Gew.-% eines Formtrennmittelgemisches b) bestehend aus

b1) 60 bis 95 Gew.-% salzartigen Trennmitteln und

b2) 5 bis 40 Gew.-% Trennmitteln mit Amid- oder Urethan-NH-Funktionen ohne Salzcharakter

und gegebenenfalls weitere Hilfsmittel c) enthalten.

Bevorzugt bestehen die Polyolgemische a) aus

a1) 40 bis 65 Gew.-% eines Polyols mit einer OH-Zahl > 700 und

a2) 60 bis 35 Gew.-% eines Polyols mit einer OH-Zahl ≤ 700

und die Formtrennmittelgemische b) aus

b1) 70 bis 90 Gew.-% salzartigen Trennmitteln und

b2) 10 bis 30 Gew.-% Trennmitteln mit Amid- oder Urethan-NH-Funktionen ohne Salzcharakter.

Die Polyolgemische enthalten vorzugsweise 70 bis 88 Gew.-% Polyolgemische a) und 12 bis 30 Gew.-% innere Formtrennmittelgemische b) und gegebenenfalls weitere Hilfsmittel c).

Als Hilfsmittel c) werden bevorzugt Wasser, Stabilisatoren, Katalysatoren usw. eingesetzt.

Die erfindungsgemäßen, innere Formtrennmittelgemische enthaltenden Polyolgemische werden zusammen mit Polyisocyanaten bei der Herstellung von Polyurethankunststoffen in Reaktionsspritzguß-Formteil-

Herstellungsverfahren verwendet. Vorteilhafterweise enthalten die erfindungsgemäßen, stabilen Mischungen die inneren Trennmittel in größeren Mengen und zusätzlich Stabilisatoren und sonstige Zusatzstoffe.

Die Polyolgemische mit OH-Zahlen ≤ 700 können sogenannte mittelkettige Polyole und/oder sogenannte langkettige Polyole enthalten.

Das Trennmittelgemisch wird dem Polyolgemisch, das als Reaktionskomponente mit der Polyisocyanatkomponente bei der Formteilherstellung durch Vermischen dieser beiden Komponenten dienen soll, vor der Vermischung mit der Isocyanatkomponente in einer Menge von 5 bis 45 Gew.-%, vorzugsweise 12 bis 30 Gew.-%, bezogen auf Gesamtgemisch, zugesetzt.

Es hat sich gezeigt, daß nur in dem erfindungsgemäßen Bereich des Parameterfeldes aus Salzgruppen enthaltenden, inneren Trennmitteln und Amid- oder Urethan-NH-Funktionen enthaltenden, inneren Trennmitteln ohne Salzfunktionen sowie den verwendeten Gemischen von Polyolen kurzkettiger und längerer Art eine stabile, d.h. nicht zur Separierung zusammenhängender, unterschiedlicher Phasen neigende Mischung herstellbar ist, die reproduzierbar gute Trennwirkungen aufweist und zu keiner Störung der

ablaufenden Formteilherstellung und zu keiner Eigenschaftverschlechterung der erhaltenen Formteile Anlaß gibt.

Die erfindungsgemäße Polyolmischung kann eine stabile, klare Lösung aber auch eine stabile, nicht zur Entmischung neigende Dispersion, Emulsion oder Trübung darstellen.

Vorteilhafterweise enthalten die Polyolgemische sowohl neutrale, wie auch basische Polyoltypen.

Die Polyolkomponente a2) besteht bevorzugt aus 25 bis 75 Gew.-% aus Polyolen mit OH-Zahlen zwischen 100 und 700 und 25 bis 75 Gew.-% aus Polyolen mit OH-Zahlen unter 100.

Besonders bevorzugt enthalten die salzartige Funktionen enthaltenden Typen innerer Trennmittel zusätzlich -CONH- oder -COOR-Funktionen und stellen Salze von Fettsäuren mit mehr als 10 C-Atomen dar, während die mit diesem Typ salzartiger, innerer Trennmittel zu kombinierenden, inneren Trennmittel des Typs ohne salzartige Funktionen -CONH-Funktionen aufweisen und im Molekül einen oder mehrere Reste -COR aufweisen, wobei sich die Gruppierung -COR von Fettsäuren mit mehr als 10 C-Atomen ableitet.

Vorteilhafterweise stellen die vorgenannten Fettsäuren mit mehr als 10 C-Atomen bei Raumtemperatur flüssige, insbesondere natürliche Fettsäuren dar.

Es handelt sich bei den vorgenannten Polyolgemischen bevorzugt um Polyetherpolyole, die gemäß dem Stande der Technik durch Alkoxylierung von sauren, neutralen oder basischen Startern mit Ethylenoxid und/oder Propylenoxid hergestellt werden und in denen die Alkoxylierungsmittel im Gemisch blockweise oder in alternierenden Anordnungen eingebaut sind.

Vorzugsweise handelt es sich bei den erfindungsgemäß zu verwendenden Typen innerer Trennmittel mit Salz-Charakter um Fettsäuresalze der Fettsäureamide aus Fettsäure und N-Dimethyl-propylendiamin-1,3 und bei den zu verwendenden Typen innerer Trennmittel ohne Salzcharakter um Umsetzungsprodukte von Polyisocyanaten mit den Estern aus 1 Mol Pentaerythrit und 3 Mol Fettsäure, wobei als Fettsäure Ölsäure und/oder Tallölfettsäure Verwendung finden.

Die zur Formteilherstellung verwendeten Polyolkomponenten sowie die Polyisocyanatkomponenten entsprechen in ihrem konventionellen Aufbau dem Stande der Technik und sind dem Fachmann geläufig. Prinzipiell gilt dies auch für die erfindungsgemäß verwendeten einzelnen Typen von inneren Trennmitteln, seien es solche mit salzartigem Charakter oder solche, die keinen salzartigen Charakter haben.

Die entsprechenden Herstellungs- oder Mischtechniken sowie die Mitverwendung von weiteren, üblichen Hilfsmitteln und Zusatzstoffen sind dem Fachmann geläufig.

Zu den salzartigen Trennmitteln wären neben den bereits genannten Typen auch noch z.B. Salze aus Fettaminen, wie Octylamin, Oleylamin, Dodecylamin, durch Reduktion von Fettsäureamiden erhältliche Amine oder aus Alkoxylierung von Ammoniak oder prim. und/oder sek. aliphatischen oder aromatischen Aminen zugängliche basische Aminabkömmlinge, Fettsäureester solcher Alkoxylierungsprodukte, z.B. N-Dimethylethanolamin, N-Methyldiethanolamin oder Tetraethoxy- bzw. Tetrapropoxyethylendiamin oder Amidamine, wie Amidamine aus Fettsäuren und N-Methyldiethylentriamin oder N-Dimethylethylendiamin oder Triethylentetramin, wobei zur Salzbildung vorzugsweise Ölsäure oder Tallölfettsäuren, Tranfettsäuren und andere, bei Raumtemperatur flüssige Fettsäuren zum Einsatz kommen, zu zählen.

Zu den mit den obigen zu kombinierenden, nicht salzartigen Trennmitteln wären neben den bereits genannten Typen auch zu zählen: z.B. Ester aus Fettalkoholen und Fettsäuren, Fettsäureester von ein- und mehrwertigen Alkoholen, etwa auch Fettsäureglyceride, Ester aus Fettsäuren und Aminoalkoholen, wie sie auch weiter oben beschrieben sind, oder auch Amide oder Amid-Ester, z.B. aus Ölsäure und Aminoalkoholen wie Ethanolamin, oder Urethane aus Fettsäureteilestern von multifunktionellen Alkoholen und Polyisocyanaten bzw. Ester aus Alkoholen und mit Fettsäuren amidierte Aminosäuren. Die nicht salzartigen Trennmitteltypen weisen im Molekül wenigstens eine -CONH-Funktion auf, wie etwa in Amiden oder Urethanen.

Der Vorteil der erfindungsgemäßen Mischungen aus Polyolen und Trennmittelgemischen, auch in relativ großen Mengen, liegt darin, daß sie innerhalb der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen zu technisch brauchbaren Formteilen führen und gleichzeitig deren über nahezu unbeschränkt lange Produktionsfolgen einwandfreie Entformung aus den technisch üblichen Formen sicherstellen, wobei die erfindungsgemäße Polyolmischung auch über lange Transport- und Lagerzeit hinweg nicht zum Ausschwimmen der eingemischten Trennmittel neigt, sondern eine entmischungsstabile Abmischung in Form einer Lösung oder Dispersion darstellt.

Dieses führt zu einer gegenüber dem Stand der Technik verbesserten Produktionsmöglichkeit für die im Reaktionsspritzguß hergestellten Formteile, da bisher keine lagerstabilen Polyolmischungen zur Verfügung standen bzw. die bekannten Polyolmischungen zu Entmischungen führten. Bedingt dadurch mußten die Vorrattanks gerührt werden, und es waren nur sehr kurze Lager- und Transportzeiten zulässig.

Die Erfindung soll anhand der nachfolgenden Beispiele näher erläutert werden.

Beispiele

In Versuchen wird nach 148 Stunden Lagerung bei Raumtemperatur das Stabilitätsverhalten der erfindungsgemäßen Polyolmischungen untersucht. Die angegebenen Teile und Prozente beziehen sich auf das Gewicht, sofern nichts anderen vermerkt ist.

Nach Abmischung der Komponenten mit einem Schnellmischer wurden diese in Glasflaschen mit quadratischem Querschnitt gelagert. Die Begutachtung der Phasenverhältnisse erfolgte qualitativ im durchstrahlenden Licht einer Glühbirne mit dem Auge.

Es wurde folgende Klassifizierung vorgenommen:

Klasse 1	klar, einphasig	stabil
Klasse 2	homogene, schwache Trübung	stabil
Klasse 3	homogene, stärkere Trübung	stabil
Klasse 4	schwache Trübung mit geringer Phasentrennung	instabil
Klasse 5	stärkere Trübung mit Phasentrennung	instabil
Klasse 6	Trennung in gut separierte Phasen	instabil

Als salzartige Trennmittel S wurden verwendet:

S₁: Salz erhalten durch Umsetzung von einem Mol N-Dimethylpropylendiamin-1,3 mit 2 Mol Ölsäure in Stickstoffatmosphäre. Es entsteht unter Amidierungsbedingungen das Salz des Ölsäureamids.

S₂: Salz erhalten durch Umsetzung von 1 Mol N-Methyl-diethanolamin mit 3 Mol Tallölfettsäure unter Veresterungsbedingungen. Es entsteht das Estersalz.

Als nicht-salzartige Trennmittel E wurden verwendet:

E₁: bei ca. 80 °C hergestelltes Umsetzungsprodukt aus 2 Mol Pentaerythrit-triölsäureester und 1 Mol technischem Diisocyanatodiphenylmethan.

E₂: Amidester aus 1 Mol Ethanolamin und 2 Mol Ölsäure.

Als Polyole D wurden folgende Typen verwendet:

Kurzkettige Polyole

D₁: Propoxylierungsprodukt von Trimethylolpropan, OH-Zahl 1020

D₂: Propoxylierungsprodukt von Trimethylolpropan, OH-Zahl 860

Mittelkettige Polyole:

D₃: Propoxylierungsprodukt von Ethylendiamin, OH-Zahl 640

D₄: Ethoxylierungsprodukt von N-Ethyl-diethanolamin, OH-Zahl 470

D₅: Ethoxylierungsprodukt von Glycerin, OH-Zahl 250

Langkettiges Polyol:

D₆: Polyetherpolyol, OH-Zahl 42, auf Basis 84 % Trimethylolpropan und 16 % Propylenglykol, zunächst 5 % propoxyliert, dann mit 30 % Ethylenoxid, 40 % Propylenoxid mischpropoxyliert, dann mit 25 % Propylenoxid endpropoxyliert.

Zusatz:

P₁: Handelsüblicher Polyether-Polysiloxanstabilmator der Fa. Goldschmidt AG.

Aus den Trennmitteltypen S und E wurden in 10 %-Abmischungsschritten die Mischungen (M₁ bis M₄) hergestellt, z.B. Mischungsreihe M₁ aus S₁ und E₁:

	M ₁ A	M ₁ B	M ₁ C	M ₁ D	M ₁ E	M ₁ F	M ₁ G	M ₁ H	M ₁ I	M ₁ K	M ₁ L
S ₁ %	000	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
E ₁ %	100	90	80	70	60	50	40	30	20	10	000
	erfindungsgemäßer Bereich										

M₂ ist die Mischungsreihe aus S₂ und E₁

M₃ ist die Mischungsreihe aus S₂ und E₂

M₄ ist die Mischungsreihe aus S₂ und nicht erfindungsgemäßem -CONH-Gruppenfreiem Ester aus 2 Mol Ölsäure und 1 Mol N-Methyldiethanolamin.

Es wurden folgende Polyolmischungen (M11 bis M16) hergestellt:

Mischung	M11	M12	M13	M14	M15	M16
Tle D ₁ %	19,93	19,93				
Tle D ₂	29,89	29,89	29,89	29,89	29,89	29,89
Tle D ₃			19,93	19,93	19,93	19,93
Tle D ₄	4,53	4,53	4,53	4,53	4,53	4,53
Tle D ₅		27,64				
Tle D ₆	27,64		27,64	27,64	27,64	27,64
Tle Wasser	0,40	0,40	0,40	0,40	0,40	0,40
Tle P ₁	1,81	1,81	1,81	1,81	1,81	1,81

Die Polyolmischungen (M11 bis M16) wurden mit Trennmittelmischungen (M₁ bis M₄) der Typen A bis L in 10 %-Schritten abgemischt, z.B. M11 mit M₁ A:

	a	b	c	d	e	f	g	h	i	k	l
M ₁ A %	00	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
M11 %	100	90	80	70	60	50	40	30	20	10	00
		erfindungsge- mäßiger Bereich									

Die so erhaltenen Mischungen wurden, wie oben bereits beschrieben, nach 148 Stunden gemäß der angegebenen Klassifizierung beurteilt. Die Klassen 1 bis 3 sind stabil und die Klassen 4 bis 6 instabil.

Die Polyolgemische M11 bis M16 werden in Abmischung mit den Trennmittelgemischen M1 bis M4 bezüglich ihrer Stabilität anhand der vorgegebenen Klassifizierungen beurteilt.

Die Bezeichnung der zur Beurteilung anstehenden Gesamtmischung entspricht den vorgegebenen Codes. Z.B. lautet die Bezeichnung der Abmischung aus 80 % Polyolgemisch M11 und 20 % Trennmittelgemisch M₁ H somit M11, M₁ H;c.

Beispiel Nr.	Mischungstyp erfindungsgemäßer Bereich	Mischungstyp nicht erfindungsgemäßer Bereich	Beurteilung Klassifizierung
1	M11, M ₁ K;b		2
2	M11, M ₁ H;c		3
3		M11, M ₁ D*;c	4
4	M11, M ₁ H;d		3
5		M11, M ₁ H;f*	6
6		M11, M ₁ F*;e	5
7		M11, M ₁ F*;f*	6
8	M11, M ₁ I;d		2
9		M11, M ₁ F*;d	4
10	M12, M ₁ K;d		1
11		M12, M ₁ F*;d	5
12	M12, M ₁ I;c		2
13		M12, M ₁ I;f*	6
14	M12, M ₁ G;c		3
15		M12, M ₁ F*;c	4
16	M15, M ₃ I;b		1
17	M15, M ₃ K;c		2
18		M15, M ₃ K;f*	6
19		M15, M ₃ L*;d	4
20	M14, M ₂ K;e		3
21		M14, M ₂ L*;e	6
22		M14, M ₂ F*;d	6
23	M14, M ₂ I;d		2
24	M14, M ₂ I;b		2
25		M14, M ₂ F*;b	6
26	M13, M ₁ I;e		1
27		M13, M ₁ G;f*	6
28		M13, M ₁ F*;e	5
29	M13, M ₁ H;d		2
30		M13, M ₁ F*;d	5
31	M13, M ₁ G;c		3
32		M13, M ₁ F*;c	4
33	M13, M ₁ K;b		2
34		M15, M* ₄ G;e	6
35		M15, M* ₄ G;b	6
36		M15, M* ₄ I;c	6
37		M15, M* ₄ K;d	6

* außerhalb des erfindungsgemäßen Bereiches

Die Beispiele 1 bis 33 zeigen, daß im Falle der im erfindungsgemäßen Bereich eingesetzten Polyolmischungen mit den im erfindungsgemäßen Bereich eingesetzten Trennmittelgemischen im Rahmen der erfindungsgemäß angegebenen Mischungsbereiche ("Mischungstyp erfindungsgemäßer Bereich") stabile Gesamtmischungen erhalten werden, während dann, wenn einer der erfindungsgemäß angegebenen Mischungsbereiche verlassen wird ("Mischungstyp nicht erfindungsgemäßer Bereich"), instabile Gesamtmischungen (Klassifizierung 4 bis 6) erhalten werden.

Die Beispiele 34 bis 37 zeigen, daß dann, wenn nicht erfindungsgemäße Trennmittelgemische verwendet werden (z.B. solche der Trennmittel-Mischungsreihe M₄), Unverträglichkeiten bzw. mangelnde Stabilität beobachtet werden.

Patentansprüche

1. Innere Formtrennmittelgemische enthaltende Polyolgemische, dadurch gekennzeichnet, daß sie im wesentlichen
5 55 bis 95 Gew.-% eines Polyolgemisches a)
bestehend aus
a1) 30 bis 70 Gew.-% eines Polyols mit einer OH-Zahl < 700 und
a2) 70 bis 30 Gew.-% eines Polyols mit einer OH-Zahl ≤ 700
und 5 bis 45 Gew.-% eines Formtrennmittelgemisches b) bestehend aus
10 b1) 60 bis 95 Gew.-% salzartigen Trennmitteln und
b2) 5 bis 40 Gew.-% Trennmitteln mit Amid- oder Urethan-NH-Funktionen ohne Salzcharakter
und gegebenenfalls weitere Hilfsmittel c) enthalten.
2. Polyolgemische gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Polyolgemisch a) aus
15 a1) 40 bis 65 Gew.-% eines Polyols mit einer OH-Zahl > 700 und
a2) 60 bis 35 Gew.-% eines Polyols mit einer OH-Zahl ≤ 700
und das Formtrennmittelgemisch b) aus
b1) 70 bis 90 Gew.-% salzartigen Trennmitteln und
b2) 10 bis 30 Gew.-% Trennmitteln mit Amid- oder Urethan-NH-Funktionen ohne Salzcharakter
20 bestehen.
3. Polyolgemische gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß sie 70 bis 88 Gew.-% eines Polyolgemisches a) und 12 bis 30 Gew.-% eines inneren Formtrennmittelgemisches b) und gegebenenfalls weitere Hilfsmittel c) enthalten.
25
4. Polyolgemische gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Hilfsmittel c) Wasser, Stabilisatoren, Katalysatoren usw. enthalten.
5. Verwendung der Polyolgemische nach den Ansprüchen 1 bis 4 zusammen mit Polyisocyanaten bei der
30 Herstellung von Polyurethankunststoffen in Reaktionsspritzguß-Formteil-Herstellungsverfahren.

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) Veröffentlichungsnummer: **0 579 080 A3**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: **93110702.3**

(51) Int. Cl.⁵: **C08G 18/28, C08K 13/00,**
/(C08G18/28,101:00)

(22) Anmeldetag: **05.07.93**

(30) Priorität: **17.07.92 DE 4223597**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
19.01.94 Patentblatt 94/03

(84) Benannte Vertragsstaaten:
BE CH DE DK ES FR GB IT LI NL PT SE

(86) Veröffentlichungstag des später veröffentlichten
Recherchenberichts: **15.06.94 Patentblatt 94/24**

(71) Anmelder: **BAYER AG**

D-51368 Leverkusen(DE)

(72) Erfinder: **Knipp, Ulrich, Dr.**
Haberlandstrasse 3
D-51467 Bergisch Gladbach(DE)
Erfinder: **von Bonin, Wulf, Dr.**
Droste-Hülshoff-Strasse 9
D-51519 Odenthal(DE)
Erfinder: **Neuhaus, Alfred**
Habichtgasse 2
D-51371 Leverkusen(DE)

(54) **Lagerstabile, Formtrennmittel enthaltende Polyolgemische.**

(57) Die Erfindung betrifft Polyolgemische, die innere Formtrennmittelgemische und gegebenenfalls weitere Hilfsmittel enthalten.

Die Herstellung von harten, halbharten und flexiblen Polyurethanwerkstoffen wird vielfach so vorgenommen, daß eine Polyolmischung mit Polyisocyanaten maschinell gemischt und in eine Form eingespritzt wird, in der dann die Aushärtung der abreagierenden Reaktionsmischung, gegebenenfalls unter Ausbildung von Schichten unterschiedlicher Dichte, erfolgt. Die Form kann aus verschiedensten Materialien (wie z.B. Stahl, Aluminium oder Epoxydharz) bestehen und beheizt oder unbeheizt sein.

EP 0 579 080 A3



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 93 11 0702

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.5)
A	EP-A-0 275 907 (MOBAY) * Seite 8, Zeile 32 - Seite 9, Zeile 28; Ansprüche 1-3; Beispiele 20,21 *	1	C08G18/28 C08K13/00 /(C08G18/28, 101:00)
A	EP-A-0 490 342 (DOW) * Seite 2, Zeile 49 - Seite 8, Zeile 31; Ansprüche 1,2,6,7,9,10 *	1	
A	DE-A-34 43 341 (BAYER) * Seite 19, Zeile 22 - Seite 21, Zeile 17; Ansprüche 1,6 *	1	
A	EP-A-0 153 639 (BASF) * Ansprüche *	1	
A	DE-A-38 21 908 (ERNST BÖTTLER) * Ansprüche 1,6 *	1	
D,A	DE-A-23 07 589 (BAYER)		
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.5)
			B29C C08G C08K C08J C08L
Recherchemort		Abschlußdatum der Recherche	Prüfer
DEN HAAG		13. April 1994	Bourgonje, A
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE			
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur			
T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			

EPO FORM 150 03.92 (P/MCOI)